

Verfahren und Vorrichtung zur Wandlung von Wärme in  
15 mechanische oder elektrische Energie

Die Umwandlung von Wärme in mechanische bzw.  
20 elektrische Energie hat eine enorme wirtschaftliche  
Bedeutung. Insbesondere im Temperaturbereich von 10 -  
100 °C steht häufig warmes Wasser aus Kühlprozessen  
oder Solareinstrahlung mit Temperaturunterschieden  
zur Umgebung zur Verfügung.

25 Es ist bekannt, dass die Umwandlung von Wärme in  
mechanische Energie bzw. Strom durch den Carnot-  
Wirkungsgrad begrenzt ist, der als theoretische  
Höchstgrenze für alle thermodynamischen Kreisprozesse  
30 gilt. Grundsätzlich lässt sich aus einem  
Energieträger als Nutzarbeit  $W$  nur die  
Energiedifferenz aus der inneren Energie in einem  
„energiereicheren“ Zustand  $U_h$  (vor der Energieabgabe)  
zur inneren Energie in einem „energieärmeren“ Zustand

$U_c$  (nach der Energieabgabe) nutzen.  $W = U_h - U_c$  und dem Wirkungsgrad  $\eta = 1 - U_c/U_h$ . Diese innere Energie  $U$  entspricht der im Energieträger gespeicherten Wärmemenge  $Q$ , in Form von Temperatur und atomarer  
5 Bindungsenergie (Latentwärme). So gilt auch  $W = Q_h - Q_c$

Es gibt verschiedene Verfahren zur Umwandlung von Wärme in Kraft oder Strom.

Die thermoelektrische Energieumwandlung (Seebeck-  
10 Effekt) erreicht bisher nur einen geringen Wirkungsgrad, der prinzipbedingt deutlich kleiner als der Carnot-Wirkungsgrad ist, und blieb im Wesentlichen auf sensorische Anwendungen beschränkt. Thermovoltaiik beruht auf der Erhitzung eines  
15 „schwarzen Strahlers“ (z. B. mit breitbandiger Solarstrahlung, heißen Gasen oder langwelliger Sekundär-IR) und diesen als Emitter in Kombination mit reflektierenden Filtern für ein schmalbandiges IR-Strahlungsspektrum nutzt, das auf den  
20 (prinzipbedingt) schmalbandigen Effizienzbereich einer Photovoltaiik-Zelle abgestimmt ist. Mit seltenen Erden dotierte Strahlermaterialien ermöglichen schmalbandige Abstrahlung. Praktisch erreichen TPV-Generatoren heute rund 10 % Wirkungsgrad, jedoch mit  
25 1500 °C Emittertemperatur.

Thermionische Generatoren erzeugen freie Elektronen durch Glühen von Elektroden im Vakuum. Es sind Temperaturunterschiede von typischerweise  $> 1000$  °C erforderlich. Bisher wurden an Versuchselektroden aus  
30 Wolfram Wirkungsgrade von bis zu 20 % erreicht. In jüngster Zeit wird über neue Werkstoffe und „thermische Dioden“ in Dünnschichttechnologie

berichtet, die bei 200 - 400 °C Wirkungsgrade um 20 % bei der Stromerzeugung aus Abwärme ermöglichen.

Die Effizienz thermo- und photoelektrischer Verfahren wird u. a. durch Rekombination der freigesetzten  
5 Elektronen noch in der aktiven Halbleiterschicht eingeschränkt, die mit zunehmender Temperatur immer stärker wird.

Die magnetohydrodynamische Energieumwandlung (MHD-Prozess) stellt die direkte Umwandlung der  
10 kinetischen Energie eines strömenden, leitfähigen Fluids in elektrische Energie dar. Segmentierte Faraday-Generatoren und Hallgeneratoren mit ionisierten Gasen oder Flüssigmetall sind technische MHD-Anwendungen in Kraftwerken, insbesondere für  
15 Hochtemperatur-Anwendungen. Die maximal erreichbare Effizienz des Carnotschen Wirkungsgrads wird durch die Leitfähigkeit und Viskosität des Fluids begrenzt. Thermodynamische Energiewandler mit Gas-Keisprozessen haben die größte Verbreitung gefunden. Gebräuchliche  
20 Kraft-Wärme-Prozesse in ihren Varianten, wie Carnot-, Otto-, Diesel-, Stirling-, Joule / Brayton-, Ericson-, Rankine- oder Kalina-Kreisprozesse sind bekanntlich dadurch gekennzeichnet, dass mit einem Wärmeträgerfluid, z. B. Gas oder Gas-Flüssigkeits-  
25 Gemisch, Temperatur- und/oder Druckwechsel durchgeführt werden. Bei vorhandenem Wärmefluss kann mechanische Energie abgenommen werden. Der mechanische Wirkungsgrad steigt mit zunehmender Temperaturdifferenz, wobei er jedoch aufgrund  
30 werkstofflich bedingter Beschränkungen praktisch kaum wesentlich über 60 % steigen kann, selbst bei Ausnutzung von Phasenübergängen zwischen

Flüssigkeiten und Gasen. Während man bei der Expansion von Gasen die zugeführte Wärme nur im freien Raum (z. B. Explosion im Weltraum-Vakuum) vollständig in mechanische Arbeit umwandeln kann, ist bei reversiblen Prozessen durch den Verdichtungstakt und aufgrund der Kompressibilität des Arbeitsmediums die bekannte Wirkungsgrad-Beschränkung des Carnot'schen Kreisprozesses zu sehen. Ein beträchtlicher Teil der Input-Wärme fällt wiederum als Abwärme auf niedrigerem Temperaturniveau an, nur ein Teil kann in mechanische Arbeit umgesetzt werden. Dem wird inzwischen mit so genannten Nachüberhitzern in Wärmepumpen begegnet, womit der Wärmeübergang und mechanische Wirkungsgrad etwas gesteigert werden kann.

Bei geringen Temperaturunterschieden von unter 100 K zur Umgebung, z. B. Abwärme technischer Anlagen (Kühlwasser 30 - 95 °C), Solar-Kollektoren oder Geothermal-Quellen erreicht man z. B. mit Low-Temperature-Stirling-Motoren bestenfalls ca. 26 % Wirkungsgrad. Aufgrund der geringen Energiespeicherkapazität des Arbeitsmediums (Gas) sind für wirtschaftlich sinnvoll nutzbare Energiebeträge sehr große Volumina erforderlich, was das Verfahren für geringe Temperaturdifferenzen unwirtschaftlich macht.

Memory-Metalle, wie z. B. bestimmte Nickel-Titan-Legierungen (Nitinol) oder auch Kupfer-Aluminium-Beryllium (CuAlBe) und Kupfer-Aluminium-Nickel-Legierungen (CuAlNi) zeigen bekanntlich eine

ausgeprägte Eigenschaft zur Formänderung bei Erwärmung, den sogen. Shape Memory Effect (SME).

Dieser Effekt beruht auf der Phasenumwandlung zwischen martensitischem und austenitischem Metallgitter-Gefüge. Wenn das Material unterhalb der Transformationstemperatur mechanisch mit vergleichsweise geringer Kraft verformt wird, kehrt es bei Erwärmung über die Transformationstemperatur im Moment der Gefügeänderung unter Freisetzung höherer Kräfte in seine Ausgangsform zurück. Diese Kraft-Weg-Differenz kann als mechanische Arbeit entnommen werden, wobei eine Entropieänderung zu verzeichnen ist.

Durch einen „Trainingseffekt“ können sogar so genannte 2-Wege-SME hergestellt werden, die nicht nur bei Erwärmung, sondern auch bei Abkühlung ohne oder nur sehr geringe äußere Krafteinwirkung wieder in ihre Form zurückkehren, ja sogar Arbeit verrichten können, also zwischen einer „Heißform“ und einer „Kaltform“ nur durch Temperaturschwankungen im Bereich der unteren ( $M_f$ ) und oberen ( $A_f$ ) Transformationstemperatur wechseln können.

Diese Phasenumwandlung tritt in dem begrenzten Temperaturbereich zwischen martensitischer Gefügestruktur  $M_f$  und austenitischer Struktur  $A_f$  (= obere Temperaturgrenze) auf, wobei für die Rücktransformation eine Hysterese (Temperaturverschiebung) zu verzeichnen ist, die vom Material abhängt. Bei Nitinol liegt sie typischerweise im Bereich 20 - 30 K, jedoch bis unter 15 K sind schon realisiert worden.

Es wurden seit der Entdeckung von SME im Jahre 1932 (AuCd) und den frühen 60er Jahren (NiTi) z. B. mit SME-Muscle-Wire und SME-Federn diverse Carnot-Wärme-Kraft-Maschinen gebaut, z. B. indem die SME-Elemente  
5 abwechselnd in warmes und kaltes Wasser getaucht oder die Abkühlung an der Luft vorgenommen wurde.  
Dabei stellte man fest, dass der erreichbare Carnot-Wirkungsgrad nur 4 - 9 % betrug. Ursache für den noch schlechteren Wirkungsgrad ist, dass im SME-Werkstoff  
10 beträchtlich Wärme als innere Energie (Bewegungsenergie der Moleküle) „zwischengespeichert“ wird (und wieder abgeführt werden muss) und „innere Reibungswärme“ entsteht, ohne dass diese mechanisch während der Phasenumwandlung nutzbar wird. Weitere  
15 Ursachen waren konstruktive Wärmeverluste durch passive Konstruktionselemente und Abstrahlung. Durch Ausrichtung des Metallgefüges und optimale Kraftbeaufschlagung für die superelastische Gefügedeformation und Verringerung interner  
20 Gefügeverspannungen (innere Reibung beeinflusst Hysterese) lässt sich der mechanische Wirkungsgrad noch etwas verbessern. Dieser „optimale“ Wirkungsgrad eines solchen Carnot-Prozesses beträgt dann trotzdem nicht mehr als 9 - 12 %, denn die  
25 zwischengespeicherte Wärmeenergie der Metallatome wird im nächsten Kühlzyklus ungenutzt wieder abgegeben.  
Auch unter Berücksichtigung der Herstellungskosten konnten sie sich bisher nicht gegen andere Carnot-Kreisprozesse, wie Otto, Diesel-, Stirlingmotoren und  
30 Kalina-Turbinen-Aggregate durchsetzen.

Aufgrund des besonderen Prinzips von Memory-Metall bedeutet ein optimaler Wirkungsgrad bei der energetischen Nutzung von SME-Metall-Legierungen, dass der Temperaturwechsel möglichst nur in dem engen Bereich der Phasenumwandlung vorgenommen wird und wenn das SME-Material eine möglichst geringe Hysterese hat. Im Gegensatz zu den vorstehend genannten thermodynamischen Kreisprozessen, MHD, Thermovoltaik- und thermoionischen Prozessen bewirkt bei der SME-Phasenumwandlung in einem bestimmten Punkt eines Memorymetall-Werkstoffes eine weitere Temperaturdifferenz jenseits des Transformationsbereiches keine Wirkungsgrad-Verbesserung, sondern eine Verschlechterung, da aufgrund der Wärmekapazität des Metalls mehr Wärme „zwischengespeichert“ wird, der mechanisch abnehmbare Energieanteil jedoch gleich geblieben ist.

Der magneto-calorische Effekt beruht darauf, dass ferromagnetische Materialien wie die Metalle Eisen, Nickel, Cobalt, Gadolinium, Terbium und Metalllegierungen wie Monel (Cu-Ni), Eisen-Mangan-Legierungen oder auch Oxide wie Europiumoxid beim Übersteigen einer werkstoffspezifischen Temperatur, der Curie-Temperatur, vom ferromagnetischen Zustand in den paramagnetischen Zustand wechseln, wobei sich die Entropie ändert (äußert sich in der Veränderung der Wärmespeicherkapazität). Wird das Material einem Magnetfeld ausgesetzt, erwärmt es sich etwas. Wird diese Wärme knapp oberhalb der Curie-Temperatur abgeführt und dann das Magnetfeld entfernt, tritt ein Kühleffekt auf. Dies kann für einen Kreisprozess genutzt werden. Durch Wärmeflusswechsel können

magnetische Flusswechsel (Aufmagnetisieren und Entmagnetisieren) und damit durch Induktion (z. B. in Spulen) direkt elektrischer Strom erzeugt werden. Der Taktzyklus ist:

5

1. Aufmagnetisieren im abgekühlten Zustand unterhalb der Curietemperatur, z. B. mit einem Dauermagneten, bei gleichzeitig weiterer Kühlung von Außen. Dabei kann mechanische Energie (Anziehungskraft des Magneten verkürzt den Weg zum ferromagnetischen Arbeitsmedium und magnetische Flussdichte erhöht sich) oder elektrische Energie entnommen werden (Aufbau des Magnetfeldes kann zu Induktion einer elektrischen Spannung in einer Spule genutzt werden). Nachdem diese Energieentnahme stattgefunden hat, ist das ferromagnetische Arbeitsmedium aufmagnetisiert. Durch den MCE erwärmt es sich dabei etwas. Diese Wärme muss möglichst schnell aus dem Arbeitsmedium abgeführt werden, da sich sonst das magnetische Moment verringert, wenn die Curietemperatur erreicht wird.

2. Wärmezufuhr nach erfolgter Lastentnahme über die Curietemperatur. Die magnetische Flussdichte im Arbeitsmedium verringert sich.

3. Entmagnetisieren im aufgewärmten Zustand oberhalb der Curietemperatur, z. B. Entfernung des Dauermagneten, bei gleichzeitig weiterer Wärmezufuhr. Dabei wird nur sehr wenig mechanische



Energie benötigt, da das Arbeitsmedium nicht mehr ferromagnetisch ist und kaum noch eine Anziehungskraft zum Magneten aufweist). Der MCE bewirkt bei Reduzierung des Magnetfeldes eine  
5 Kühlung im Material. Dieser innere Kühleffekt bedingt die schnelle Nachführung von einer solchen Wärmemenge, wie sie der Summe aus vorher entnommener Nutzenergie (mech./elektr.) plus der im Takt 1 abgeführten Wärme entspricht.

10

4. Weitere Kühlung des Arbeitsmediums von Außen unter die Curietemperatur. Das Arbeitsmedium wird wieder ferromagnetisch, bleibt jedoch entmagnetisiert. Es folgt wieder Takt 1.

15

Der Wärmefluss im Arbeitsmedium und der Wärmeübergang nach Außen sowie das Verhältnis von spezifischer Wärmekapazität (unnutzbare Latentwäme) und Entropieänderung (MCE im Bereich der Curietemperatur)  
20 setzen dem Carnot-Wirkungsgrad Grenzen.

Auch hier gilt analog zum SME-Effekt, dass der magnetische bzw. elektrische Wirkungsgrad mit einem durchgehend einheitlichen Material-Block bei einem thermodynamischen Kreislaufprozess durch nicht  
25 genutzte Latentwärme begrenzt ist, denn die Entropieänderung liegt in der Größenordnung von nur 5 - 8 % der spezifischen Wärmekapazität der Legierung. Auch hier führt im Gegensatz zu anderen thermodynamischen Prozessen die Erhöhung der  
30 Temperaturdifferenz zwischen kalter und warmer Seite über die Hysterese-Grenzen hinaus nicht zu einer

Verbesserung des Wirkungsgrades sondern zu dessen Verschlechterung.

Entwicklungen auf der Basis des Metalls Gadolinium nutzen den magneto-calorischen Effekt zur Kühlung  
5 (Kühlschrank ohne Kompressor), wobei auch aus dem vorstehend genannten Grund nur eine begrenzte Temperaturdifferenz zu erzielen ist, die mit der Höhe der Entropieänderung  $\Delta S$  zur Gesamtentropie im magnetisierten Heißzustand proportional ist. Siehe  
10 US03841107, US3393526, US04107935, US4408463 (Schichten), US04457135, US4464903, US04704871 und WO 01/20233 A1. Hier wurden jedoch bereits deutliche Steigerungen des Wirkungsgrades gegenüber Gaskompressions-Kühlaggregaten festgestellt. Da das  
15 Arbeitsmedium nicht kompressibel ist, treten die in Gas-Kreisprozessen unvermeidbaren Zusatzverluste nicht auf und es kann v. a. eine beträchtliche Baugrößenreduzierung entsprechender Vorrichtungen erzielt werden.  
20 MCE-Wärme-Stromgeneratoren und Wandler werden ebenfalls beschrieben in DE3815500, EP0308611, DE3732312, wenngleich hier behauptet wird, nur aus Umgebungswärme gleichzeitig Strom und Kälte erzeugen zu können, was lt. 2. Hauptsatz der Thermodynamik  
25 zweifelhaft erscheint.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, einen Wärmeenergie-Wandler zu entwickeln, der sich durch einen hohen Wirkungsgrad insbesondere in einem  
30 Temperaturbereich zwischen 0 - 120 °C auszeichnet, um Wärme in mechanische oder elektrische Energie zu transformieren.

Ziel ist es, den mechanischen Wirkungsgrad bei der Wärme- Kraft-Transformation gegenüber klassischen thermodynamischen Prozessen zu steigern, insbesondere zur effizienten Nutzung geringer Temperaturunterschiede.

Die Aufgabe wird folgendermaßen gelöst:

Betrachtet man zunächst die theoretischen Grundlagen, lässt sich grundsätzlich außer über die Temperaturspanne die Energieausbeute einer Wärme-Kraft-Maschine und damit die kostenbestimmende Maschinengröße wie folgt beeinflussen:

1. Wechsel des Arbeitsmediums mit höherer Energiedichte (mehr gespeicherte innere Energie pro Masse- bzw. Volumeneinheit)
2. Verbesserter Wärmefluss und Wärmeübergang (Energietransport pro Zeiteinheit)
3. Reduzierung sonstiger Verluste (Reibung, Abstrahlung, Kühlung, etc.)
4. Nutzung molekularer Bindungskräfte in Form von Phasenumwandlungen oder chemischen Reaktionen des Energieträgers in der Temperaturspanne des Betriebsbereiches, um dem mit Erwärmung des Arbeitsmediums sonst schlechter werdenden Wärmeübergang entgegen zu wirken.

Temperatur ist nicht gleich Wärmeenergie und auch nicht immer mit ihr proportional. Bei Phasenübergängen erster Ordnung, wie sie Aggregatzustandsänderungen (Schmelzen, Verdampfen) darstellen, kommt es zu einer Zwischenspeicherung in Form von innerer Energie (Latentwärme), die sich durch das typische Temperaturplateau äußert. Die Temperatur bleibt trotz Energiezufuhr oder -abgabe solange konstant, bis die Phasenumwandlung komplett vollzogen ist.

Temperaturabhängige Phasenumwandlungen haben ein interessantes Energiepotential, besonders die Entropie-Anisotropien von Phasenübergängen zweiter Ordnung, wie z. B. die Umwandlung vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand einiger Metalle (Magnetocalorischer Effect), die Umwandlung vom martensitischen zum austenitischen Metallgitterzustand (Shape Memory Effect) oder auch die Umwandlung vom normal leitfähigen zum supraleitfähigen Zustand (Supraleitung).

Der Lösungsansatz für das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf der Phasenumwandlung zweiter Ordnung einiger fester Werkstoffe. Diese sind dadurch gekennzeichnet, dass eine Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische (SME) oder magnetische bzw. elektrische Energie (MCE) nur in einem engen Temperaturbereich zu verzeichnen ist und nach fester Einstellung dieser werkstoffspezifischen Umwandlungstemperatur im Gegensatz zu anderen thermodynamischen Prozessen (z. B. mit Gasen) keine proportionale Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der verfügbaren Temperaturdifferenz besteht. Eine

Änderung des Aggregatzustandes erfolgt dabei nicht, jedoch eine Änderung der Entropie ohne wesentliche Änderungen von Volumen und Druck. Ein Temperaturplateau, wie bei Phasenumwandlungen erster  
 5 Ordnung (Aggregatzustandsänderungen) tritt nicht auf. Erfindungsgemäß wird als Arbeitsmedium der Wärme-Kraft-Maschine nicht Gas, sondern eine Metalllegierung eingesetzt und darin die Phasenumwandlung zweiter Ordnung für die  
 10 Energiewandlung genutzt. Als Wärmetransportfluid kommt vorzugsweise Wasser bzw. eine wässrige Lösung zum Einsatz. Der Wärmeübergang turbulent strömenden Wassers zu Metall oder kondensierender Dampf an Metall ist erheblich besser als bei Gas-  
 15 Kreisprozessen (Gas-Metall). Aber auch Gase und überkritische Fluids kommen dafür in Betracht.

In der Beschreibung klassischer thermodynamischer Verfahren wird die Entropieberechnung häufig mit folgender Formel angegeben:  $S(p, V, T) = \int_{p_0, V_0, T_0}^{p, V, T} \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} + S_0$   
 20 Druck, Volumen und Temperatur sind Einflussgrößen der inneren Energie. Die Formel ist jedoch unvollständig, denn auch Magnetismus ist eine Einflussgröße der Entropie, zumindest bei ferromagnetischen Stoffen (siehe magnetocalorischen Effekt). So findet man mit  
 25 der Maxwell-Gleichung die Beziehung der Entropie zum Magnetmoment als Funktion der Temperatur und der magnetischen Feldstärke:

30

$$\Delta S_m = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH.$$

Phasenumwandlungen zweiter Ordnung bewirken im Arbeitsmedium Änderungen elektromagnetischer (!) Kräfte in der atomaren Metallgitter-Gefügestruktur. Beim Magneto-Calorischen Effekt MCE verändert sich  
5 die magnetische Leitfähigkeit (magnetische Permeabilität) drastisch, bei der Umwandlung zur Supraleitfähigkeit ist es die elektrische Leitfähigkeit und beim Shape-Memory-Effekt (SME) ist es die geometrische Form unter Freisetzung von  
10 Kräften.

Ganz entscheidend dabei ist, dass die Einflussgrößen Druck und Volumen des Arbeitsmediums dabei konstant bleiben und auch die Temperaturspanne der Phasenumwandlung sehr eng ist. Es gilt z. B. für den  
15 MCE die Beziehung:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

20

Bei konstanter Temperatur ist die Entropieänderung mit der Magnetfeld-Änderung proportional wie bei konstantem Magnetfeld das Magnetmoment mit der Temperatur proportional ist. Im Arbeitsmedium Metall  
25 sind dabei die anderen Einflussgrößen der Entropie (Druckänderung, Volumenänderung) vernachlässigbar klein (ebenso wie bei den anderen Phasenumwandlungen 2. Ordnung). Das ist die Basis dafür, die Temperaturänderungen direkt in Magnetfeldänderungen  
30 umzuwandeln, die zur Induktion von Strom oder für einen motorischen Antrieb genutzt werden können. Wenn es gelingt, die im MCE-Metall gespeicherte Latentwärme mit für die Phasenumwandlung zu nutzen,

können diese Temperaturwechsel nahezu vollständig in magnetische Momentänderungen umgewandelt werden. Wird dabei mechanische Arbeit verrichtet bzw. Elektroenergie induziert, ist der dabei entstehende

5 Kühleffekt mit der Energieentnahme (unter idealer Volllast) weitgehend gleich zu setzen und damit im Prinzip ein Wirkungsgrad nahe dem theoretischen Maximum erzielbar, wie das auch von elektrischen Maschinen oder Brennstoffzellen bekannt ist. Nun gibt

10 es sicher keine „ideale Volllast“ und Reibungsverluste, etc, jedoch drückt aber kein „Verdichtungstakt“ oder „Rekombinationsverluste“ wie bei anderen Verfahren auf den Wirkungsgrad.

Was bei Memory-Metallen und dem magneto-calorischen

15 Effekt bezüglich des Wirkungsgrades zunächst nachteilig erscheinen mag, nämlich dass mit zunehmender Temperaturdifferenz eine Verschlechterung des Wirkungsgrades eintritt, kann jedoch durch Mehrfachnutzung des Transformations-Effekts in Form

20 einer thermischen Reihenschaltung und in Kombination mit einer Wärmerückgewinnung zu einer deutlichen Wirkungsgradverbesserung führen, die mit zunehmender Temperaturdifferenz und Anzahl der Stufen sich dem theoretischen Maximum immer mehr annähern lässt.

25 Durch eine Reihenschaltung derartiger Phasenumwandlungen entlang der Richtung des Wärmeflusses, überlagert mit einem alternierenden Wärmeübertrag (thermische Schwingung mit jedoch gerichtetem Wärmefluss) kann der resultierende

30 Wirkungsgrad verbessert werden.

Dazu wird durch gezielte Modifikation der Werkstoffeigenschaften des phasenumzuwandelnden

Materials entlang der Achse des Wärmeflusses eine  
gradientenartige Verschiebung der  
Transformationstemperatur fest eingestellt und der  
spätere Betriebstemperaturbereich einer derartigen  
5 Vorrichtung bereits bei der Herstellung genau  
festgelegt.

Zwischen der warmen und der kalten Seite angeordnet,  
stellt sich ohnehin ein statisches  
Temperaturgleichgewicht ein. Bei homogener  
10 Wärmeleitfähigkeit und Wandstärke des  
phasenumzuwandelnden Werkstoffes ist die  
Temperaturverteilung linear. Wird nun der  
Schichtaufbau so gestaltet, dass entsprechend der zu  
erwartenden statischen Temperaturverteilung im  
15 Werkstoff die Transformationstemperaturen für die  
Phasenumwandlung in gleicher Weise gradientenartig  
eingestellt werden, so genügt ein geringer,  
alternierender Temperaturwechsel im Bereich der  
Transformations-Hysteresis, um im gesamten Werkstoff  
20 möglichst gleichzeitig die Phasenumwandlung  
vorzunehmen. Der alternierende Temperaturwechsel wird  
von Außen erregt, z. B. mit einem alternierend hin  
und her strömenden Wärmeträgerfluid. Die Energie  
dieser Erreger-Schwingung kann im Resonanzbereich  
25 weitgehend zurückgewonnen werden, nur  
Dämpfungsverluste (der Strömung) müssen kompensiert  
werden. Die als mechanische oder elektrische Arbeit  
entnehmbare Energie ist dem von außen nachzuführenden  
Wärmefluss proportional. Dies kann ggf. durch einen  
30 von der warmen zur kalten Seite strömenden Teilstrom  
eines Wärmeübertragerfluids unterstützt werden. Die  
von diesem Teilstrom abgegebene Energie entspricht



weitgehend der Nutzenergie. Carnot-Verluste entstehen in der oberen und unteren Schicht und sind für die Temperaturspanne der Transformationshysterese zu berücksichtigen, nicht jedoch für den gesamten  
5 Betriebstemperaturbereich. Zwischen den Schichten findet eine Nutzung der im Werkstoff gespeicherten Latentwärme statt, die im Schichtsystem verbleibt und somit ein größerer Betrag dieser Latentwärme für die Phasenumwandlung genutzt wird als bei einem homogenen  
10 Werkstoff mit nur einer Umwandlungstemperatur. Während sich erfindungsgemäße Energiewandler auf Basis von Memory-Metall (SMS) aufgrund der großen Hysterese (bei Nitinol 20 - 30 K) vorzugsweise für langsam schwingende Systeme eignen (z. B. Pumpen),  
15 sind mit dem magneto-calorischen Effekt (MCE) schneller schwingende Systeme, z. B. zur Erzeugung von Strom, realisierbar. Hier ist kaum eine Hysterese zu verzeichnen, was bei vergleichbarem Wärmefluss deutlich höhere Schaltfrequenzen und Wirkungsgrade  
20 ermöglicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand mehrerer Ausführungsbeispiele für damit realisierbare Energiewandler erläutert, dargestellt auf Fig. 1 - 3.  
25 Das erfindungsgemäße Verfahren auf der Basis des Formgedächtnis-Effekts (SME), kann z. B. in einem Energiewandler auf Basis der Memory-Metall-Legierung NiTi (Nitinol) realisiert werden. Der Zweck des Verfahrens besteht darin, die latent im Nitinol-  
30 Werkstoff gespeicherte Wärme, die während der Gefügetransformation nicht in mechanische Energie umgewandelt werden kann und im „normalen“ Carnot-

Zyklus durch Kühlung abgeführt werden muss, so zurück zu gewinnen, dass sie an einer anderen Stelle des SME-Konstruktionselementes trotz ihres geänderten Temperaturniveaus nochmals wiederum für  
5 Transformationsprozesse in mechanische Energie zur Verfügung steht.

Dies wird durch Reihenschaltung verschiedener SME-Elemente mit unterschiedlichen Transformationstemperaturen erreicht, in denen ein  
10 Wärmeträgerfluid vorzugsweise innen alternierend hin und her bewegt wird.

Grundlage dafür ist, dass man durch geringfügige Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Memory-Metall-Legierungen, deren Umwandlungstemperatur recht  
15 genau einstellen kann, bei Nitinol, z. B. über den Nickelgehalt.

Außerdem kann man durch eine Wärmebehandlung (Anlassen) mit ein und derselben Legierung die Umwandlungstemperatur nochmals beeinflussen und um  
20 bis zu 20 K verschieben.

Man kann somit z. B. Rohre „aus einem Guss“ herstellen, die an einem Ende eine um bis zu 20 K höhere Transformationstemperatur aufweisen als am anderen Ende, indem die Anlass-Temperatur an einem  
25 Ende höher gewählt wird als am anderen Ende.

Durch Hintereinander-Schaltung mehrerer solcher Rohre, die jeweils noch in ihrer chemischen Zusammensetzung um ca. 20 K verschobene Transformationstemperaturen aufweisen, lassen sich  
30 Gradienten-Röhren herstellen, bei denen der Transformations-Schaltpunkt am einen Ende z. B. bei 150 °C liegt, linear über die Länge abnimmt und am

anderen Ende die Transformations-Schalttemperatur z. B. 15 °C beträgt. Der Betriebsbereich liegt in diesem Beispiel fest zwischen 150 °C und 15 °C.

Nickel-Titan-Legierungen mit teilweise geringfügigen  
5 Beimengungen anderer Stoffe sind aufgrund ihrer guten Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit für derartige Rohre sehr gut geeignet. Bei einer Deformation von unter 2,5 % kann z. B. bei Nitinol mit Dauerfestigkeit gerechnet werden (Millionen  
10 Schaltzyklen ohne Bruch).

Die Hysterese liegt bei Nitinol typischerweise im Bereich zwischen 20 - 30 Kelvin. Sie kann durch eine besonders feinkörnige, ausgerichtete Kristallgefügestruktur im Metall reduziert werden.  
15 Kaltverformungsprozesse, Pulvermetallurgie und mechanisches Legieren sind Möglichkeiten für diese Optimierungen. Eine auf diese Weise verringerte Hysterese bewirkt zudem eine Verringerung der im martensitischen Zustand erforderlichen  
20 Vordeformationskräfte (Platau-Stress), was die Ausbeute der Nutzarbeit vergrößert.

Die Phasenumwandlung bewirkt (je nach Konstruktion) eine translatorische oder rotatorische Bewegung des Rohres mit beträchtlicher Kraft. Eine optimale  
25 Kraftausbeute aus dem Metallgefüge eines solchen Rohres ist zu erwarten, wenn eine axiale Dehnung mit einer Torsion kombiniert wird.

Auf dem alternierenden Weg des Wärmeträgerfluids durch das Rohr findet eine Wärmerückgewinnung des im  
30 Metall gespeicherten Restwärmebetrages statt, der nicht durch die Phasenumwandlung als mechanische Energie dem System entnommen werden konnte.

- Der mechanische Wirkungsgrad übersteigt dadurch deutlich den bekannter Nitinol Carnot-Maschinen mit nur einer definierten Transformationstemperatur und liegt um so höher, je feiner die
- 5 Transformationsschaltunkte über die gesamte Rohrlänge (möglichst linear) abgestuft sind und je geringer die Hysterese dabei ist. Der maximal mögliche Wirkungsgrad hängt vom Verhältnis der gesamten Temperaturdifferenz zur resultierenden
- 10 Hysterese ab (des Teilsegments mit der größten Hysterese). Es kommt daher darauf an, das Material so zu optimieren, dass sich der Transformationspunkt über die Länge der Gesamtrohres möglichst linear und gleichmäßig ändert und in allen Teilsegmenten
- 15 weitgehend die gleiche Hysterese aufweist, die möglichst kurz sein soll. Das Wärmeträgerfluid muss nicht alternierend die gesamte Weglänge des Rohres durchqueren, sondern (je nach Wärmekapazität und Wärmeübergang) nur durch einen Teil, dessen
- 20 Längenverhältnis u. a. vom Temperaturverhältnis ( $A_{f \text{ heiß}} - A_{f \text{ kalt}}$ ) zur Hysterese abhängt. Bei optimaler Dimensionierung erfolgt die Phasenumwandlung an allen Punkten des Rohres gleichzeitig.
- 25 Kennzeichnend für eine erfindungsgemäße Vorrichtung auf Basis des Shape-Memory-Effektes (SME) ist, dass ein oder mehrere Rohre 1 aus Formgedächtnis-Metall so miteinander verbunden werden, dass ein
- 30 Wärmeträgerfluid 2 alternierend hin und her geleitet werden kann, wobei zwischen den Rohrenden eine möglichst konstante Temperaturdifferenz aufrecht erhalten wird. Dies kann z. B. mit

Latentwärmespeichern 5 in den Vorratsbehältern auf der warmen und kalten Seite erzielt werden. Auch Grundwasser hat eine weitgehend konstante Temperatur. Dieses Rohr 1 besteht aus ein oder mehreren aneinander gereihten Teilsegmenten 1a bis 1f aus Metall-Legierungen mit Shape-Memory-Effekt (SME), z. B. Nitinol, die aufgrund verschiedener Zusammensetzung oder Wärmebehandlung über die Länge abgestuft unterschiedliche Schalt-Temperaturen für die Phasenumwandlung zwischen austenitischem und martensitischem Metallgefüge aufweisen. Diese Schalttemperaturen liegen innerhalb des Temperaturbereiches zwischen warmer und kalter Rohrseite, wobei möglichst fein abgestuft die Legierungen mit höherer Transformationstemperatur auf der warmen Seite und die mit der niedrigeren Transformationstemperatur auf der kalten Seite angeordnet sind. (Siehe Diagramm Fig. 3)

Auf dem alternierenden Weg des Wärmeträgerfluids 2 durch das Rohr 1 findet eine Wärmerückgewinnung des im SME-Metall gespeicherten Restwärmebetrages statt, der nicht durch die Phasenumwandlung als mechanische Energie dem System entnommen werden konnte.

Eine möglichst gleichzeitige Transformation auf der gesamten Länge in allen Teilsegmenten 1a bis 1f dieses Rohres 1 erhöht die Schaltfrequenz ohne Erhöhung des Energieverbrauchs und verringert den erforderlichen Volumenstrom des Wärmeträgerfluids 2. Auch je dünnwandiger das Rohr 1, desto höhere Schaltfrequenzen bzw. geringere Volumenströme des Wärmeträgerfluids sind möglich, desto geringer wird jedoch auch die übertragbare Kraft (Tragfähigkeit).

Durch Entnahme von mechanischer Arbeit tritt im Rohr 1 ein gewisser Kühleffekt auf. Der statische Wärmefluss im Rohr 1 (der bei nicht bewegtem Wärmeträgerfluid 2 durch die Wärmeleitfähigkeit des Rohres 1 bzw. des Wärmeträgerfluids 2 entsteht) bewirkt ein Nachführen entnommener Energie. Dies kann man durch unterschiedliche Durchflussmengen zwischen warmer und kalter Seite steuern, indem ein Teilstrom über ein regelbares Drosselventil 3 von der Kaltseite zur Warmseite außerhalb des Rohres 1 zurückgeführt und in Druckspeichern 7 zwischengespeichert wird. Eine äußere Wärmeisolation 4 verringert Verluste des Systems durch Abstrahlung und Konvektion.

Eine potentielle Problemquelle liegt in der Dauerfestigkeit des SME-Rohrwerkstoffes 1. Wenn die Phasentransformation nicht über die gesamte Rohrlänge in allen Segmenten 1a - 1f genau gleichzeitig erfolgt (Toleranzen bei Umschalttemperatur, Werkstoffzusammensetzung, Wandstärke), was in der Praxis der Regelfall sein dürfte, besteht die Gefahr, dass Stellen, bei denen die Gefügeumwandlung etwas später einsetzt als an anderen Stellen, lokal überdehnt werden und Materialermüdung (Bruch) eintritt.

Dies kann dadurch vermieden werden, dass man für jedes Rohrsegment, insbesondere mindestens für gefährdete Abschnitte, eine mechanische Begrenzung des Verformungsweges der SME-Rohrsegmente 1a bis f derart vorsieht, dass Längendehnung wie auch Torsionsdehnungen auf das den jeweiligen SME-Rohrsegmenten 1a bis f dauerhaft zuträgliche Maß begrenzt werden. Unterschiede der Federkonstante der

SME-Rohrsegmente 1a bis f, Transformationskraft und Plateau-Stress, die z. B. durch Toleranzen in der Wandstärke der verschiedenen Segmente 1a bis f entstehen können, sind über den jeweiligen Rohrsegmenten 1a bis f parallel geschaltete, justierbare Spannelemente (wie Federn, Ausgleichmassen und Wegbegrenzer) ausgleichbar. Es wird eine Vorspannung eingestellt.

Die Temperaturen der warmen und kalten Seite werden möglichst konstant gehalten. Als Latentwärmespeicher sind je nach Temperaturbereich z. B.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (Schmelztemperatur bei 78 °C) oder  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (89 °C) oder auch Zuckeralkohole wie Erythriol (119 °C) und D-Mannitol (~ 165 °C) gut geeignet (Warmseite), während auf der Kaltseite die konstante Grundwassertemperatur genutzt wird, oder auch Eiswasser (0 °C),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (32 °C) bzw. geeigneten Mischungen z. B. mit eutektischen Salzlösungen.

Eine Reihenschaltung des Kraftflusses für die Rohrsegmente 1a bis 1f, wie in Fig. 1 dargestellt, dient z. B. zur Ausführung von Wasserpumpen (Brunnen), die mit Solarstrahlung oder Abwärme aus Kühl- oder Verbrennungsprozessen angetrieben werden.

Auch eine Parallelschaltung des Kraftflusses bei weiterhin Reihenschaltung des Wärmeträgerfluids für die einzelnen Rohrsegmente ist möglich, um das Kraft-Weg-Verhältnis zu ändern. Ein solches Rohr 1 kann innen auch über parallel gespannte Drähte, Kapillarröhren oder Spiralen (Schraubenfedern) aus Nitinol verfügen, sofern diese über die gleichen gradientenartig abgestuften Temperaturschaltpunkte wie das Teilsegment 1a bis f verfügen, in dem sie

montiert sind. Die Wandstärken dieser Einbauelemente sollten dann etwa die des Rohres 1 aufweisen, um lokale Überdehnungen zu vermeiden.

Zwischen Erregerschwingung Wärmeübertragungsfluid 2  
5 und Nutzarbeitsschwingung des Rohres 1 wird ein zeitlicher Phasenverzug eingestellt. Dies kann vorzugsweise mit einem auf Resonanzfrequenz schwingendem Masse-Feder-System 6 erfolgen.

Dieses Masse-Feder-System 6 ist mit weiteren  
10 thermodynamischen Prozessen, z. B. einem Stirlingmotor, kombinierbar bzw. substituierbar. Dabei kann auf der Kaltseite sogar eine Temperaturabsenkung bzw. eine Aufspreizung der Betriebstemperatur (beide Seiten) erreicht werden  
15 (Prinzip Wärmepumpe).

Da die Kraft mit zunehmender Wegstrecke bei der SME-Umwandlung abnimmt und der Kraftbedarf beim Pumpen jedoch konstant bzw. genau umgekehrt ist, lässt sich die Ausbeute z. B. mit einer Knickfeder-Mechanik oder  
20 mit Schwungmassen, verbessern.

Der Magneto-Calorische Effekt (MCE) ist für die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens noch besser geeignet als der SME, da Werkstoffe verfügbar  
25 sind, bei denen die Phasenumwandlung vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand bei der Curietemperatur mit geringerer Hysterese abläuft. Es reichen daher Temperaturwechsel schon um 1 - 3 K aus, um deutliche magnetischen Flusswechseländerungen  
30 zu erzielen. Pro Zyklus ist die dabei entnehmbare Energie vergleichsweise gering, dies kann jedoch durch eine Steigerung der Zyklusfrequenz bei gutem



Wärmefluss bis in den kHz-Bereich hinein kompensiert werden, was wiederum auch den magnetischen Wirkungsgrad bei der Induktion von Elektroenergie in Spulen verbessert.

- 5 Es werden dünne Schichten in der Achse des Wärmeflusses aus geringfügig unterschiedlichen ferromagnetischen Metalllegierungen übereinander gestapelt. Dieser Schichtblock wird alternierend einem Magnetfeld ausgesetzt. Vorzugsweise wird der  
10 Schichtblock eng mit einem Spulensystem verbunden und/oder alternierend in den magnetischen Einflussbereich eines starken Permanentmagneten gebracht.

- Das Metall Gadolinium hat eine hohe ferromagnetische  
15 Sättigungsmagnetisierung und eine Curietemperatur von 292,8 K (17 °C). Gadolinium, legiert mit einigen Halbleiterelementen wie Si und Ge, kann den magneto-calorischen Effekt sogar noch verstärken, d. h. die Entropieänderung im Bereich der Curietemperatur ist  
20 im Vergleich zu reinem Gadolinium höher, was sich in viel stärkeren Magnetmoment-Änderungen bei den Temperaturwechseln bemerkbar macht. Mit dem Verhältnis Si / Ge kann die Curietemperatur gut eingestellt werden, von 180 K bis zu 340 K. Weitere  
25 geeignete Materialien sind Mangan-Eisen-Legierungen mit Anteilen von Arsen und Phosphor. Mit dem Verhältnis As / P kann auch hier die Curietemperatur zwischen - 70 °C und + 80 °C variiert werden. Auch NiMn- und Mn<sub>2</sub>Sn-Legierungen können auf  
30 Curietemperaturen in diesem Bereich eingestellt werden. Mit Mangan gibt es viele ferromagnetische Legierungen mit Curietemperaturen im

- Temperaturbereich 0 - 150 °C. Eisen hat 1043 K Curietemperatur. Nickel-Kupfer-Legierungen (Monel) sind je nach Zusammensetzung bis 25 °C und 100 °C magnetisch. Gadolinium-Eisen-Nanocomposite, auch mit
- 5 Mangan, sind viel versprechend.
- Will man beispielsweise einen Wandler im Temperaturbereich zwischen 80 °C und 20 °C betreiben, ordnet man z. B. 58 Schichten gleicher Dicke übereinander an. Die der kalten Seite zugewandte
- 10 äußere Schicht hat eine Curietemperatur von 21 °C bestehen. Die nächste Schicht mit geringfügigen Legierungsänderungen hat eine Curietemperatur von 22 °C, die dritte Schicht 23 °C usw., die 58. Schicht hat eine Curietemperatur von 79 °C.
- 15 Diese Schichten können vorzugsweise Composite mit Granulaten bzw. Pulvern sein (Nanocomposite), geformt zu einem Rohr, Kapillarrohr-Bündeln, Ringankern, Trafoblechen, Wärmetauscherplatten oder Tragkonstruktionen (wie Motorengehäuse oder
- 20 Zylinderköpfe), Drahtgewebe-Wickel, offenporige Metallschaum-Platten oder auch z. B. durch Tauch-, Sputter- oder auch Wickelprozesse (unter Anwendung von dynamischen Dotierverfahren) hergestellt werden, wobei die jeweilige Legierungszusammensetzung in
- 25 jeder Schicht exakt auf den gewünschten Curiepunkt eingestellt wird.
- Die Schichten sollten eine gewisse Durchlässigkeit für ein gasförmiges oder flüssiges Wärmeübertragungsfluid aufweisen.
- 30 So können diese ferromagnetischen MCE-Legierungen gradientenartig über die Länge zu dünnen Kapillarröhrchen gezogen und mit weiteren

funktionalen Schichten (Katalysatoren, Leit-, Isolationsschicht(en) oder thermoionisch wirksamen Dünnschichtsystemen) versehen werden, welche anschließend zu einer Spule in Form eines

5 Verdichterkolbens gewickelt werden, so dass die Legierungszusammensetzung mit höherem Curiepunkt auf der warmen und die mit niedrigem Curiepunkt auf der kalten Seite angeordnet ist, innerhalb der Kapillaren jedoch das Wärmeträgerfluid alternierend bewegt

10 werden kann.

Durch elektrische Beschaltung eines Schwingkreises, bei dem mit Hilfe der Spulen durch Induktion ein schneller Magnetfeldwechsel synchron zur alternierenden Bewegung des Wärmeträger-Fluids

15 innerhalb der Schichten um ca. 1 K um den Curiepunkt herum erzeugt wird, kann proportional zum verfügbaren Wärmefluss die Energieausbeute und auch Frequenz der Umschaltprozesse gesteigert werden, je nach Schichtdicke, Wärmetauscheroberfläche und Viskosität

20 des Fluids bis in den kHz-Bereich hinein. Es sollte eine Resonanzschwingung angestrebt werden, hierbei sind die Verluste am geringsten. Ein geringer Anteil der Energie wird zur Erregung des Schwingkreises und zur Kompensation der darin auftretenden Verluste

25 benötigt. Die abgeführte magnetische Energie entspricht weitgehend dem nachgeführten Wärmefluss. Die dabei auftretenden Thermalisierungsverluste, z. B. durch Wirbelströme und Dämpfungsverluste, bleiben innerhalb des Schichtsystems in Form einer

30 Wärmerückgewinnung erhalten, so dass diese Wärme nur für die Außenschichten ins Gewicht fällt, allerdings dabei auftretende Magnetmomente störend wirken

können. Elektrisch isolierend vergossene Nanopartikel bieten hier ggf. Abhilfe.

- Es ist zu verzeichnen, dass sich bei einem  
5 erfindungsgemäßen Schichtsystem die Kaltseite bei  
Energieentnahme nur sehr wenig erwärmt, während die  
Warmseite genauso gekühlt wird, wie bei einem  
herkömmlichen Wärmetauscher-Kühler, d. h. begrenzt  
durch die Wärmeleitfähigkeiten und Wärmeübergänge am  
10 und im Schichtstapel. Der weitaus größte Teil des  
Wärmefflusses wird im Schichtstapel „verbraucht“, d.  
h. über Magnetflusswechsel und elektrische Induktion  
nach außen abgeführt.
- 15 Der Schichtaufbau sollte so beschaffen sein, dass die  
Curietemperaturen der Außenschichten den Temperaturen  
der Warm- bzw. Kaltseite sehr nahe kommen und der  
Wärmeübergang mit den Außenschichten durch ein  
schnell zirkulierendes Wärmeträgerfluid geringer  
20 Viskosität mit möglichst hoher Wärmeleitfähigkeit  
unterstützt wird. Das System wird dadurch optimiert,  
dass die Temperaturen auf der Warm- und Kaltseite  
möglichst immer konstant gehalten werden, abgestimmt  
auf die Curietemperaturen der Außenschichten. Dies  
25 kann durch Latentwärmespeicher erfolgen. Durch  
geeignete Bemessung von Schichtdicken,  
Curiepunktstufung, Erregungsfrequenz (Resonanz),  
optimalen magnetischen und Wärmeffluss kann eine  
weitere Optimierung erfolgen. Die Nachführung der  
30 Energie zu den Mittelschichten kann durch geeignete  
Kanalstrukturen und ein Wärmetauscherfluid verbessert  
werden.

Ein erfindungsgemäßer magneto-calorischer Energiewandler mit hohem Wirkungsgrad ähnlich eines Scheibenläufer-Synchronmotors ist in Fig. 2 dargestellt. Grundsätzlich lassen sich verschiedene  
5 wärme-angetriebene elektrische Maschinen ausführen, wie Drehstromgeneratoren und -motoren, Linearantriebe, Nebenschlussmaschinen und auch Reluktanzmaschinen.

10 Kern des MCE-Wandlers ist ein Stapel dünner Schichten aus weichmagnetischen Legierungen mit hoher ferromagnetischer Sättigungsmagnetisierung, möglichst hoher spontaner Aufmagnetisierung und jeweils geringfügig abgestufter Curietemperatur, z. B. auf  
15 der Basis von Gadolinium mit variablen Si+Ge-Anteilen und / oder Eisen-Mangan mit variablen P+As-Anteilen, wobei der Wärmefluss durch diese Schichten erfolgt und die Schichten mit der höheren Curietemperatur auf der warmen Seite, die mit der niedrigeren  
20 Curietemperatur auf der kalten Seite angeordnet sind. Dies ist in Fig. 4 dargestellt.

Im Ausführungsbeispiel auf Fig. 2 bildet das erfindungsgemäße MCE-Schichtsystem 1a - 1z in Form  
25 eines offenporigen feinen Metallschaums einen Displacer-Kolben, der über eine Kurbelwelle 12 bewegt wird und durch den das Wärmeträgerfluid (z. B. Wasser) zwischen der Kaltseite (2) und der Warmseite  
5 alternierend hin und her strömt. Sind die Poren des Displacerkolbens mit dem Wasser der Kaltseite gefüllt  
30 2, liegt dessen Metalllegierung 1a - 1z in ferromagnetischer Form leicht unterhalb der

Curietemperatur vor. Der mit der Kurbelwelle 12 verbundene Scheibenläufer 13 ist mit starken Permanentmagneten (9) besetzt. Diese werden von den im ferromagnetischen Zustand befindlichen Schichtsystem 1a - 1z angezogen und ermöglichen eine Beschleunigungsarbeit (Drehmoment) an der Kurbelwelle 12. Zum Beispiel erreicht ein NdFeB-Permanentmagnet mit  $\varnothing$  32 mm x 7 mm immerhin bis zu 350 N Hubkraft, wenngleich allerdings das Schichtsystem 1a - 1z nahe der Curietemperatur nur deutlich geringere Magnetmomente ermöglicht. Gleichzeitig wird durch die Bewegung der Kurbelwelle jedoch der Displacerkolben in Richtung Warmseite gepresst. Warmes Wasser strömt in die Poren und drückt die Wassersäule in Richtung Kaltseite, wodurch die Curietemperatur in den Schichten möglichst schlagartig überschritten wird und das Schichtsystem 1a - 1z sein Magnetmoment verliert. Nun können die Permanentmagneten 9 durch den Schwung des Scheibenläufer-Rotors 13 sich von dem Schichtsystem wieder leicht entfernen. Die Anziehungskraft war größer als die Losreiß-Kraft. Auf dem Umfang eines solchen Scheibenläufersynchronmotors sind mehrere solche Schichtblöcke 1a - 1z angeordnet, so dass die Magneten 9 nun vom nächsten Schichtblock angezogen werden und so eine kontinuierliche Drehbewegung entsteht.

Die Schichten 1a - 1z sind porös gestaltet. Neben offenporigen übereinander gestapelten Metallschaumplatten können sie auch als strömungsdurchlässige Drahtgewebe-Wickel, eng gepresste Drahtgeflechte oder mit Kapillarbohrungen

versehenen dünnen, perforierten Blechen ausgeführt sein.

Drahtgewebe-Wickel könnten hier Vorteile bei der  
5 Herstellung bieten, z. B. eine Gewebegrundform  
ähnlich eines feinen Maschendrahtzauns mit  
benachbarten Einzeldrähten, die sich jeweils  
geringfügig in ihrer Curietemperatur unterscheiden.  
Drahtgewebe-Konstruktionen bieten gegenüber  
10 Metallschaum den Vorteil, dass die magnetische  
Flussdichte im MCE-Werkstoff höher werden kann, da  
die Drähte besser am von Außen anliegenden  
Magnetfeld ausgerichtet werden können, eine sehr  
gleichmäßige Metallstrukturen-Stärke  
15 (Drahtdurchmesser) eingestellt werden kann und zudem  
die Drahtoberfläche vor dem Verweben besser mit  
funktionalen Schichten zum Korrosionsschutz,  
Wärmeübergang oder sogar zu themionischen Nutzung des  
Wärmefflusses aufgebracht werden können. Eine  
20 Ionenimplantation auf den Metalloberflächen kann den  
Wärmeübergang verbessern.

Die Dimensionierung der Strömungsdurchlässigkeit ist  
so bemessen, dass pro Takt eine lokale Erwärmung in  
25 jedem Punkt des Schichtstapels 1a - 1z um wenige  
Kelvin erzielt wird, so dass die Curietemperatur in  
jedem Punkt jeweils gerade über- und unterschritten  
wird. Auch durch den bei Annäherung zunehmenden  
Einfluss des Magnetfeldes 9 kommt es in den Schichten  
30 zu einer Temperaturerhöhung (ohne Wasser um bis zu 20  
K), die durch ausreichend „Umgebungswasser“ sehr  
schnell aus dem Metall abgeleitet werden soll.

Die Anziehungskraft des Magneten 9 auf die ferromagnetischen Schichten 1a - 1z ist vom Werkstoffvolumen (sowohl des Permanentmagneten als auch des ferromagnetischen Materials) abhängig. Wegen  
5 der relativ langsamen Wärmeausbreitungsgeschwindigkeit (begrenzte Wärmeleitfähigkeit) ist damit klar, dass der Vorgang mit vielen dünnen Schichten mit gradientenartig eng abgestuftem Curiepunkt besser funktioniert als mit  
10 nur einer oder wenigen dicken Schichten.

Die Kaltseite wird mit einem Wärmetauscher 8 gekühlt. Sind sehr viele Schichten zur Abdeckung eines weiten Temperaturbereiches vorhanden oder ist der Druckabfall in den Schichten im Verhältnis zu deren  
15 Temperaturleitfähigkeit jedoch zu hoch, bekommt die Nachführung der im Schichtstapel 1a - 1z „verbrauchten“ Nutzenergie über ein Wärmeträgerfluid (Flüssigkeit oder Gas) und entsprechende Kanäle zu den inneren Schichten zunehmende Bedeutung, da sonst  
20 die inneren, kalten Schichten in dem gleichen Zeitintervall wie die Außenschicht auf der Warmseite 1a nicht mehr die Transformationstemperatur erreichen, bzw. ein störender zeitlicher Verzug eintritt.

25 Ein kleiner Teilstrom des Wärmeträgerfluids (z. B. Wasser) wird daher über ein Drosselventil 3 von der Kaltseite zur Warmseite von außen zurückgeführt. Über das regelbare Drosselventil 3 kann das Nachführen von Wärmeenergie justiert werden (entsprechend  
30 Nutzenergieentnahme). Im vorliegenden Beispiel wird die auf der Kaltseite mit dem Wärmetauscher 8 abzuführende Restwärme Q2 über eine Dosierpumpe 11



durch den Wärmetauscher 8 gepumpt, während der Teilstrom zur Rückführung auf die Warmseite vorher mit der Mischtemperatur abgetrennt wird, um über den Wärmetauscher 5 wieder neue Wärme  $Q_1$  aufzunehmen.

5

Das Wärmeträgerfluid ist vorzugsweise eine nicht-reaktive Flüssigkeit oder auch ein Gas mit hoher Wärmespeicherkapazität, Wärmeleitfähigkeit und geringer Viskosität, z. B. Wasser oder Helium. 10 Letzteres kann auch vorkomprimiert sein. Wird ein Gas verwendet, ist das erfindungsgemäße Verfahren auch mit dem Stirling-Prozess koppelbar. Auch kann es mit Stoffen gemischt sein, deren Taupunkt beim eingestellten Vorkompressionsdruck innerhalb des 15 Betriebstemperaturbereiches liegt, z. B. Kältemittel (Rankine bzw. Kalina-Prozess). Zwar erhöht sich die Leistungsdichte bezüglich des Hubraums, ein schneller Temperaturwechsel in den Schichten 1a - 1z wird jedoch gedämpft. Vorteilhaft lässt sich dies jedoch 20 zur Reduzierung der Schichtanzahl nutzen, bzw. die Schichtdicke einer bestimmten Curietemperatur (Taupunkt) zu vergrößern. Über den Teilstrom wird dann vorzugsweise flüssiges Kondensat auf die Warmseite zurückgeführt und dort während des 25 Arbeitstaktes verdampft. Über den Vorkompressionsdruck kann der Arbeitspunkt der Vorrichtung justiert werden. Korrosion und Kavitation im Schichtsystem muss jedoch dabei verhindert werden. Durch Verwendung von Latentwärmespeicher-Materialien 30 und den Wärmetauschern 5 wird ein konstanter Wärmefluss und gleich bleibender Betriebszustand (z. B. konstante Drehzahl) eingestellt.

Eine weitere Ausführungsform für einen magneto-calorischen Energiewandler ist in Fig. 3 dargestellt. Hier ist das erfindungsgemäße Schichtsystem 1a - 1z von einer Spule 10 umwickelt und im vorliegenden  
5 Beispiel jeweils paarweise in einem Magnetfeld 9 fest angeordnet. Das Wärmeträgerfluid wird über einen extern angetriebenen Kurbeltrieb 12 mit Kolben wechselseitig zwischen den beiden Schichten-Blöcken hin und her bewegt, so dass jeweils ein Schichtblock  
10 ferromagnetisch und zur gleichen Zeit der andere Schichtblock paramagnetisch wird. Der magnetische Fluss des Dauermagneten 9 wechselt daher zwischen beiden Schichtblöcken. Die magnetischen Feldänderungen bewirken eine elektrische Induktion in  
15 den Spulen 10. Über einen elektrischen Schwingkreis mit Kondensatoren 14 wird die elektrische Lastentnahme optimiert (möglichst Resonanzfrequenz). Die Nachführung des Teilstroms des Wärmeträgerfluids erfolgt in dem Beispiel über Dosierpumpen 11. Diese  
20 erfüllen die gleiche Funktion wie das Drosselventil 3 in Fig. 1 und 2.

Zwischen den Schichten 1a - 1z können auch weitere sehr dünne Schichten aus elektrisch isolierendem  
25 Material oder aus Leiterschleifen angeordnet sein. Die dünnen Metallschichten 1a - 1z können gleichzeitig die elektrische Funktion eines Plattenkondensators übernehmen und die Induktion von Wirbelströmen kann dabei gezielt reduziert und auf  
30 die Schichtebenen begrenzt werden. Die Wärmeleitfähigkeit der elektrisch isolierenden Schicht und die Oberfläche dieser Grenzschicht

(Mikrorauigkeit/Porosität) sollten jedoch möglichst hoch sein. Die Schichtdicke für diese Isolation liegt vorzugsweise im Nanometer-Bereich.

Stehen auf der Warmseite heiße Gase zur Verfügung,  
5 wie es beim Einsatz des erfindungsgemäßen Schichtsystems in Verbrennungs- (z. B. Otto-, Dieselmotor) oder hoch verdichtenden Stirlingmotoren der Fall ist, kann die Außenschicht des erfindungsgemäßen Schichtsystems auf der Warmseite  
10 vorzugsweise mit einem thermoionisch aktiven dünnen Schichtsystem ausgestattet werden. Neben einer Korrosionsschutzfunktion (z. B. für Gadolinium-Legierungen bei Wasserdampfanwesenheit erforderlich) kann mit solchen wenige Mikro- bzw. Nanometer dünnen  
15 Schichten mit der Funktion einer „Thermodiode“ aus den kurzzeitig hohen Temperaturunterschieden des Gases zum Metall direkt elektrischer Strom mit bis zu 20 % Wirkungsgrad gewonnen werden.

20 In Verbrennungsmotoren kann ein mit Katalysator beschichtetes erfindungsgemäßes Schichtsystem (1a-1z) bei jedem Gaseinlass und -auslass alternierend durchströmt die Wärmeverluste über das Abgas zum  
Einen erheblich reduzieren, zum Anderen, insbesondere  
25 in Kombination mit dem Stirling-Prinzip aus der Abwärme noch Nutzenergie gewinnen und damit den Gesamtwirkungsgrad deutlich verbessern.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens  
30 bestehen darin, dass der maximal mögliche Wirkungsgrad nicht die Beschränkungen von Gas-Kreisprozessen aufweist und Vorrichtungen mit hoher

Energieausbeute und geringen Baugrößen möglich werden. Das Verfahren verspricht erstmals die Möglichkeit, Energiequellen wie warmes Wasser zur wirtschaftlichen Erzeugung von Strom oder Motorkraft zu nutzen, indem der Energiegehalt des Arbeitsmediums (Metall statt Gas) und der Wärmeübergang (Wasser - Metall statt Metall - Gas) für einen hohen Wärmefluss gegenüber klassischen Kreisprozessen mit Gasen erheblich gesteigert werden. Damit lassen sich die Baugrößen auch bei relativ geringen Temperaturunterschieden um einen Faktor von bis zu 3000 senken, im Vergleich mit der Energieausbeute z. B. eines Niedertemperatur-Stirlingmotors. Die Erwärmung der kalten Seite kann weitgehend unterdrückt werden. Diese Carnot-typischen Wärmeverluste beschränken sich im Wesentlichen auf die werkstoffspezifische Temperaturspanne der Hysterese des erfindungsgemäßen Schichtsystems. Der mechanische Wirkungsgrad steigt demzufolge, je geringer die Hysterese-Temperaturdifferenz im Verhältnis zur Gesamt-Temperaturdifferenz ist (ein lineares Gradientenrohr bzw. Schichtsystem vorausgesetzt, dessen Bereich der Umwandlungstemperaturen den gesamten Temperaturbereich abdeckt.)

Ein erfindungsgemäßer Energiewandler kann Solarenergie (Wärme) und Abwärme aus Kühlprozessen mit bereits geringen Temperaturunterschieden zur Umgebung in mechanische Energie transformieren. Er kann außerdem vorteilhaft kombiniert werden mit herkömmlichen thermodynamischen Prozessen, z. B. eingesetzt als Wärmetauscher mit Katalysatorfunktion

in Verbrennungsmotoren, in Wärmepumpen oder in Schichten-Wärmespeichern oder auch in Chemieanlagen. Das Verfahren ist skalierbar. Neben dem Einsatz in Kraftwerksanlagen, Müllverbrennungsanlagen, Solar- und Geothermieranlagen eignet sich das Verfahren u. a. auch in miniaturisierter Form z. B. als Chip-Kühler zur Stromgewinnung aus der Abwärme von Elektronikbauteilen. Damit kann z. B. die Akkulaufzeit von Notebooks verlängert werden.

10

Die Erfindung unterscheidet sich von bisher bekannten Verfahren zur Wärme-Kraft-Umwandlung durch einen höheren Wirkungsgrad bei optimaler Materialausnutzung durch Nutzung eines Phasenumwandlungsprozesses mit Änderung der Entropie ohne Änderung des Aggregatzustandes. Durch einen gradientenartigen Verlauf der Phasenumwandlungstemperatur entlang der Achse des statischen Wärmeflusses reicht eine mit wenig Energie erzeugte thermische Schwingung des Wärmeflusses mit einem Temperaturunterschied im Bereich der Hysterese der Phasenumwandlung aus, um die Phasenumwandlung im gesamten Material nahezu gleichzeitig vornehmen zu können. Die Energie, die nicht in Nutzenergie umgewandelt werden kann, verbleibt durch Wärmerückgewinnung weitgehend im System und muss nicht als Carnot-Verlust abgeführt werden, wie bei anderen thermodynamischen Prozessen. Das Verfahren eignet sich zur Effizienzsteigerung in einem fest vorgegebenen Temperaturbereich. Bei Überschreitung oder Verschiebung des Temperaturbereiches kommt es wieder zu einer Wirkungsgradverschlechterung (Latentwärme-Verluste

30

wirken sich mehr aus), im Gegensatz zu anderen thermodynamischen Prozessen.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung auf Basis des SME (Formgedächtnis-Metall-Effekt) unterscheidet sich von  
5 anderen Nitinol- Kraftmaschinen dadurch, dass sie aus aneinandergereihten Rohrsegmenten aus geringfügig verschiedenen SME-Metalllegierungen besteht, deren Teilsegmente mit höherer Transformationstemperatur auf der warmen Seite und die mit der niedrigeren  
10 Transformationstemperatur auf der kalten Seite angeordnet sind und ein Wärmeträgerfluid alternierend zwischen der warmen und der kalten Seite hin und her geführt wird. Ein regulierbarer Teilstrom des Wärmeträgerfluids wird von der Kaltseite zur  
15 Warmseite außerhalb des Nitinol- Rohres zurückgeführt.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung auf Basis des MCE (magneto-calorischer Effekt) unterscheidet sich von  
20 anderen magneto-calorischen Generatoren dadurch, dass mehrere Schichten aus geringfügig verschiedenen ferromagnetischer Metalllegierungen in Richtung des Wärmefflusses übereinander gestapelt sind, deren Teilsegmente mit höherer Curietemperatur auf der  
25 warmen Seite und die mit der niedrigeren Curietemperatur auf der kalten Seite angeordnet sind. Dieser Schichtstapel wird alternierend geringfügig erwärmt und abgekühlt, wobei zudem ein statischer Wärmeffluss zwischen kalter und warmer Seite aufrecht  
30 erhalten wird, um Wärme ins Innere der Schichten bzw. von der warmen zur kalten Seite nachzuführen. Durch Aufmagnetisieren bei Unterschreitung der

Curietemperatur hervorgerufene magnetische  
Flusswechsel werden zur Entnahme von elektrischer  
Energie durch Induktion genutzt. Zur gleichmäßigeren  
Nachführung der Wärme innerhalb der Schichten können  
5 diese porös oder mit Kanälen durchzogen ausgeführt  
werden, um ein Wärmeträgerfluid alternierend zwischen  
der warmen und der kalten Seite hin und her zu  
führen. Ein regulierbarer Teilstrom des  
Wärmeträgerfluids wird dann von der Kaltseite zur  
10 Warmseite außerhalb des MCE-Schichtstapels  
zurückgeführt.

15

20

25

**Bezugszeichen**

- 5
- 1 segmentiertes Rohr aus Formgedächtnis-Metall
- 10
- 1a - 1f Teilsegmente des Rohres aus Formgedächtnis-Metall mit gleichmäßig abgestufter Phasenumwandlungstemperatur
- 15 1a das erste Segment auf der Warmseite hat von allen Segmenten die höchste Phasenumwandlungstemperatur
- 20 1f das erste Segment auf der Kaltseite hat von allen Segmenten die geringste Phasenumwandlungstemperatur
- 25 1a - 1z MCE-Schichtsystem in Form eines offenporigen Displacerkolbens mit gleichmäßig abgestufter Phasenumwandlungstemperatur
- 2 Wärmeträgerfluid
- 3 regelbares Drosselventil
- 30
- 4 äußere Wärmeisolation
- 5 Latentwärmespeicher



- 6 mit Resonanzfrequenz schwingendes Masse-Feder-System
- 7 Druckspeicher
- 5 8 Wärmetauscher auf der Kaltseite
- 9 Permanentmagnet
- 10 10 Spule
- 11 Dosierpumpen
- 12 Kurbelwelle
- 15 13 Scheibenläufer-Rotor
- 14 Kondensatoren eines elektrischen Schwingkreises
- 20
- 25

## Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Effizienzsteigerung bei der  
Umwandlung von Wärme in mechanische oder  
elektrische Energie unter Ausnutzung von thermisch  
10 induzierten Phasenübergängen mit Entropieänderung  
ohne Aggregatzustandsänderung **dadurch  
gekennzeichnet**, dass auf zwei Seiten eines zur  
Phasenumwandlung vorgesehenen Materials eine  
Temperaturdifferenz aufrecht erhalten wird und  
15 entlang der Achse des Wärmeflusses in diesem zur  
Phasenumwandlung vorgesehenen Material eine  
gradientenartige Verschiebung der  
Transformationstemperatur für einen vorgegebenen  
Betriebstemperaturbereich fest eingestellt wird  
20 und linear bzw. fein abgestuft die Teilsegmente  
mit höherer Transformationstemperatur auf der  
warmen Seite und die mit der niedrigeren  
Transformationstemperatur auf der kalten Seite  
angeordnet werden, wobei eine thermische  
25 Reihenschaltung dieser Teilsegmente durch  
thermische Schwingung im Bereich der  
werkstoffbedingten Hysterese die alternierend  
wechselnde Phasenumwandlung möglichst gleichzeitig  
in allen Teilsegmenten erzielt wird und eine  
30 Wärmerückgewinnung ungenutzter Latentwärme  
zwischen den einzelnen Segmenten erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**,  
dass die Phasenumwandlung vom martensitischen zum  
austenitischen Metallgittergefüge einiger  
Metalllegierungen mit ausgeprägter Formänderung,  
5 der Shape-Memory-Effekt (SME), genutzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**,  
dass die Phasenumwandlung vom ferromagnetischen  
zum paramagnetischen Zustand einiger  
10 Metalllegierungen mit ausgeprägtem Magneto-  
Calorischen Effekt (MCE) genutzt wird.
4. Verfahren nach einem der vorgezeigten Ansprüche  
**dadurch gekennzeichnet**, dass durch einen die  
15 thermische Schwingung überlagernden, von der  
warmen zur kalten Seite innerhalb eines oder  
mehrerer Kanäle im zur Phasenumwandlung  
vorgesehenen Material strömenden regulierbaren  
Teilstrom eines flüssigen oder gasförmigen  
20 Wärmeträgerfluids die Nachführung von Wärme  
proportional zur entnommenen Nutzenergie erfolgt,  
wodurch im Verlauf eines Arbeitszyklusses mehr  
Wärmeträgerfluid durch das Material von der  
Warmseite zur Kaltseite fließt als umgekehrt.
- 25
5. Verfahren nach Anspruch 4 **dadurch gekennzeichnet**,  
dass, wenn eine Rückführung des Teilstromes von  
der Kaltseite zur Warmseite des zur  
Phasenumwandlung vorgesehenen Materials erfolgt,  
30 diese Rückführung dann außerhalb dieses Materials  
ausgeführt wird.

6. Vorrichtung zur Anwendung des Verfahrens **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Rohr (1) mit aneinander gereihten Teilsegmenten (1a bis 1f) aus Metall-Legierungen mit Shape-Memory-Effekt (SME), z. B. Nitinol, die aufgrund verschiedener Zusammensetzung oder Wärmebehandlung über die Länge abgestuft unterschiedliche Schalt-Temperaturen für die Phasenumwandlung zwischen austenitischem und martensitischem Metallgefüge aufweisen, mit einer beweglichen Mechanik gekoppelt ist, die den Weg einer alternierend definierten Längen- oder axialen Winkeländerung dieses Rohres (1) vorgibt (Hauptschwingung bzw. Arbeitshub) und mit einem Kolben, Druck- oder Niveauunterschieden eine definierte Menge eines Wärmeträgerfluids (2), wie beispielsweise Wasser oder Öl, ebenfalls alternierend durch das Rohr (1) hin und her leitet (Erregerschwingung).
7. Vorrichtung nach Anspruch 6 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mechanik zur Förderung des alternierend schwingenden Wärmeträgerfluids (Erregerschwingung) über ein Masse-Feder-System (6) mit dem alternierend schwingenden Arbeitshub (Hauptschwingung) des Rohres (1) so verbunden ist, dass ein zeitlicher Verzug, d. h. eine Phasenverschiebung, zwischen Haupt- und Erregerschwingung auftritt, ihre Frequenzen jedoch gleich sind.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, dass die Masse-Feder-Schwingung im Resonanzbereich erfolgt.
- 5 9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 6 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass für einzelne Rohrsegmente (1a - 1f) eine mechanische Begrenzung des Verformungsweges mit Wegbegrenzern vorgesehen wird, so dass die mögliche Längendehnung wie auch  
10 Torsionsdehnungen auf das den jeweiligen SME-Rohrsegmenten (1a - 1f) dauerhaft zuträgliche Maß begrenzt werden.
10. Vorrichtung nach den Ansprüchen 6 bis 9 dadurch  
15 gekennzeichnet, dass Unterschiede der Federkonstante der SME-Rohrsegmente (1a - 1f), Transformationskraft und Plateau-Stress mit Hilfe von den jeweiligen Rohrsegmenten (1a - 1f) parallel geschalteten, justierbaren  
20 Spannelementen, wie Federn und Ausgleichmassen, kompensiert werden, indem an jedem Rohrsegment eine Vorspannung eingestellt wird.
11. Vorrichtung nach Anspruch 6 bis 10 dadurch  
25 gekennzeichnet, dass in dem mit Wärmeträgerfluid gefüllten Rohr (1) parallel gespannte Drähte, Kapillarröhren oder Spiralen (Schraubenfedern) angeordnet sind, die aus dem gleichen SME-Material wie das Rohr (1) selbst bestehen, oder dass  
30 mehrere mit Wärmeträgerfluid (2) gefüllte SME-Rohre (1) parallel zueinander geschaltet sind.

12. Vorrichtung zur Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 6 **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Stapel von Schichten (1a - 1z) aus weichmagnetischen Legierungen mit hoher ferromagnetischer Sättigungsmagnetisierung, möglichst hoher spontaner Aufmagnetisierung und im beabsichtigten Betriebstemperaturbereich jeweils geringfügig abgestufter Curietemperatur, z. B. auf der Basis von Gadolinium mit variablen Si+Ge-Anteilen und/oder Eisen-Mangan mit variablen P+As-Anteilen, wobei der Wärmefluss durch diese Schichten erfolgt und die Schichten (1a, 1b, ...) mit der höheren Curietemperatur auf der warmen Seite, die mit der niedrigeren Curietemperatur (... , 1y, 1z) auf der kalten Seite angeordnet sind, im magnetischen Einflussbereich eines Spulensystems (10) angeordnet sind und alternierend oder auch ständig einem starken Magnetfeld (zu 9) ausgesetzt werden, vorzugsweise einem Permanentmagneten (9).
13. Schichten der Vorrichtung aus Anspruch 12 **dadurch gekennzeichnet**, dass sie zu einem Rohr, Kapillarrohr-Bündeln, Ringankern, Verdrängerkolben, Trafoblechen oder Tragkonstruktionen (wie Motorengehäuse oder Zylinderköpfe) geformt bzw. auf solche aufgebracht werden oder als Schaum-, Drahtgewebe- bzw. Feingewirkekonstruktionen ausgeführt sind.
14. Schichten nach Anspruch 13 der Vorrichtung aus Anspruch 12 **dadurch gekennzeichnet**, dass sie von Poren und Kanälen durchzogen sind, die in Richtung

des Wärmeflusses eine definierte Durchlässigkeit für ein flüssiges oder gasförmiges Wärmeträgerfluid aufweisen.

5 15. Vorrichtung nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass auf der Oberfläche des in den Schichten (1a oder 1z) zur Phasenumwandlung vorgesehenen Materials weitere funktionale Schichten mit Schichtdicken im Mikro- oder  
10 Nanometerbereich, wie Katalysatoren, Korrosionsschutz- oder thermionisch wirkende Schichten (Thermodiode) angeordnet sind, bzw. in die Oberfläche Ionen implantiert wurden.

15 16. Vorrichtung nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass Schaum-, Drahtgewebe- bzw. Feingewirkekonstruktionen aus nichtmagnetischem Material als Träger für die zur Phasenumwandlung vorgesehenen weichmagnetischen Legierungen nach  
20 Anspruch 12 dienen, die in Form von Pulver oder Granulaten aufgebracht oder als Nanocomposite darin eingebettet sind.

25 17. Vorrichtung nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Schichten (1a - 1z) bzw. auf der Oberfläche der porösen oder faserigen Metallstruktur der Schichten (1a - 1z) weitere sehr dünne Schichten aus elektrisch isolierendem Material angeordnet sind und die  
30 metallischen Schichten (1a - 1z) elektrisch zu einem Plattenkondensator verschaltet sind.

18. Vorrichtung nach Anspruch 6 dadurch  
gekennzeichnet, dass zwischen den Schichten (1a -  
1z) weitere dünne Schichten aus elektrisch  
isolierendem und elektrisch leitfähigem Material  
5 angeordnet sind und diese Schichtformationen in  
Form von Kapillarröhrchen oder schmalen Streifen  
wie Leiterschleifen mit der elektrischen Funktion  
einer Induktionsspule angeordnet sind.

10

15

20

25

30



Fig. 1

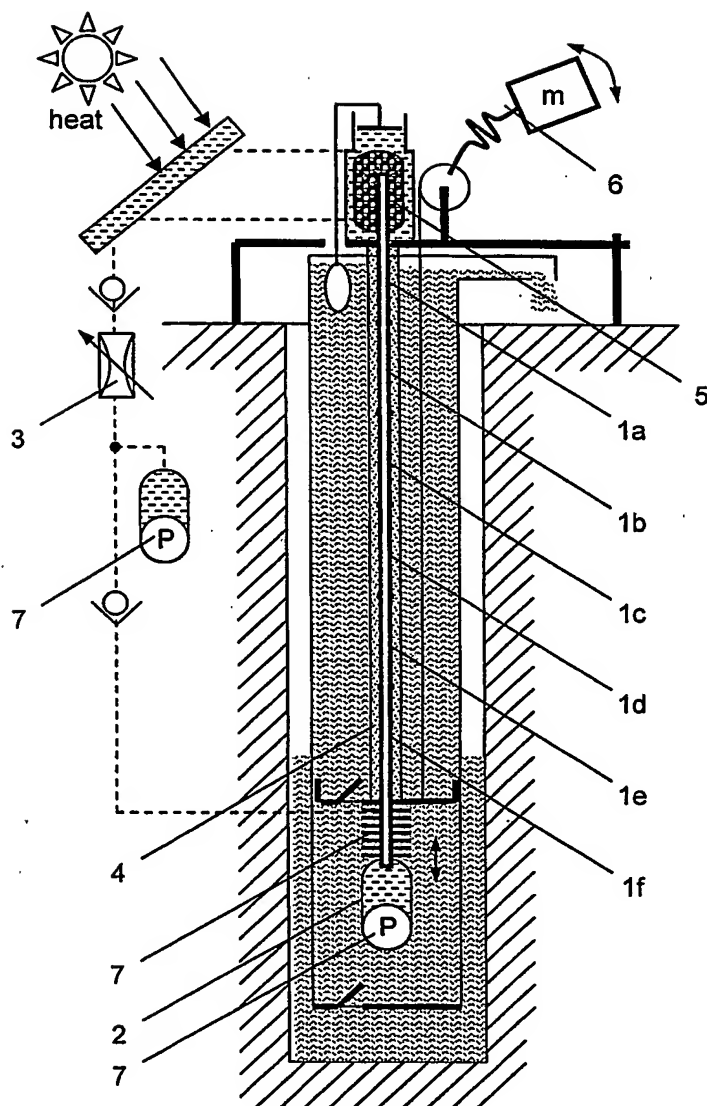


Fig. 2

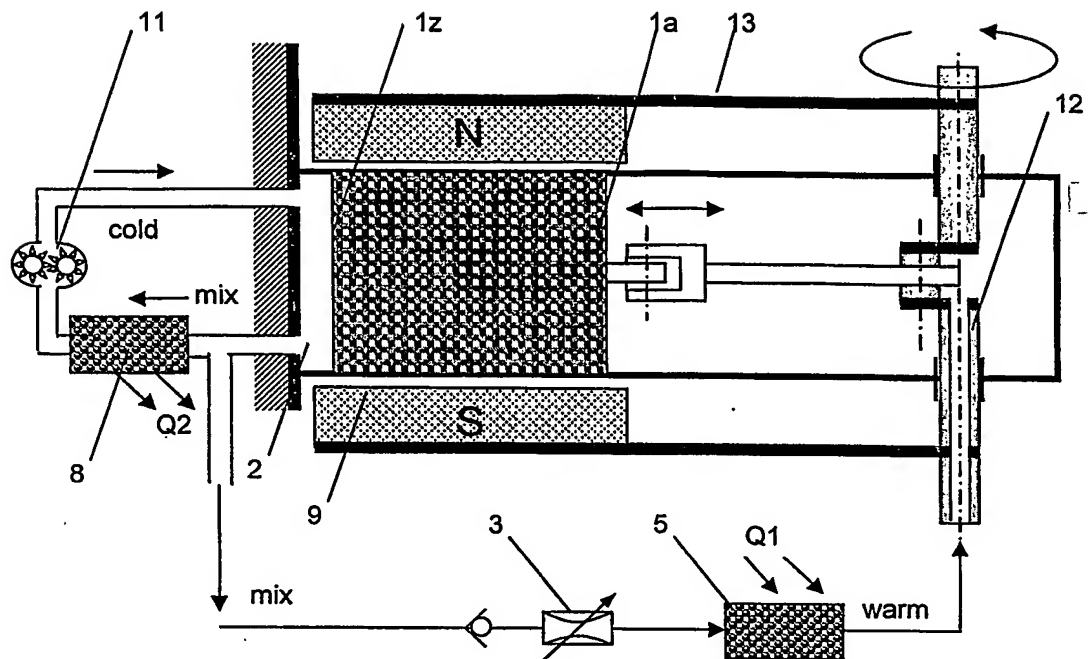


Fig. 3

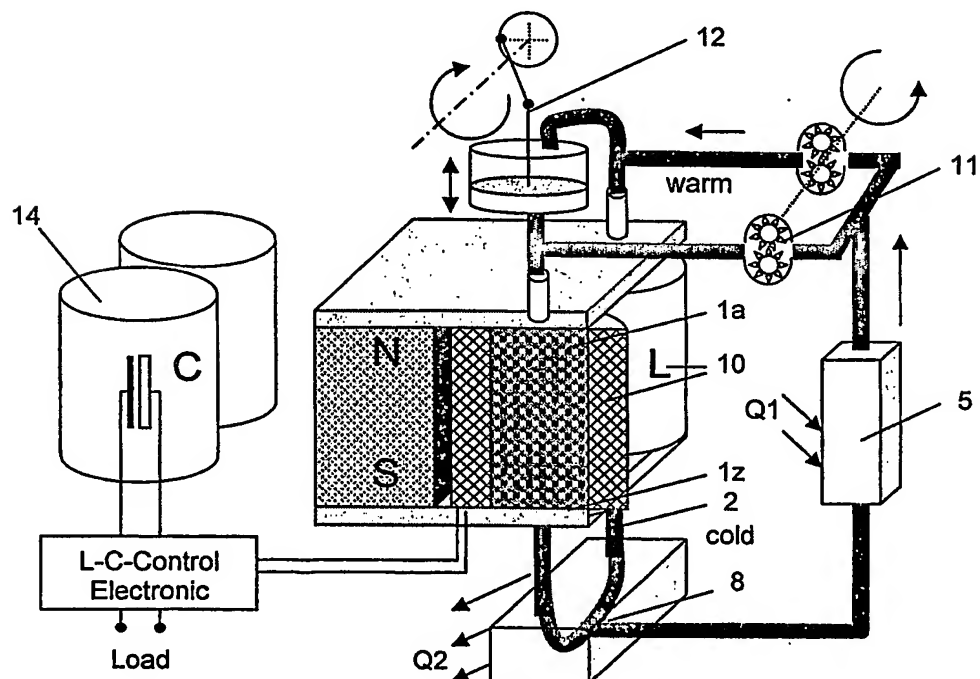
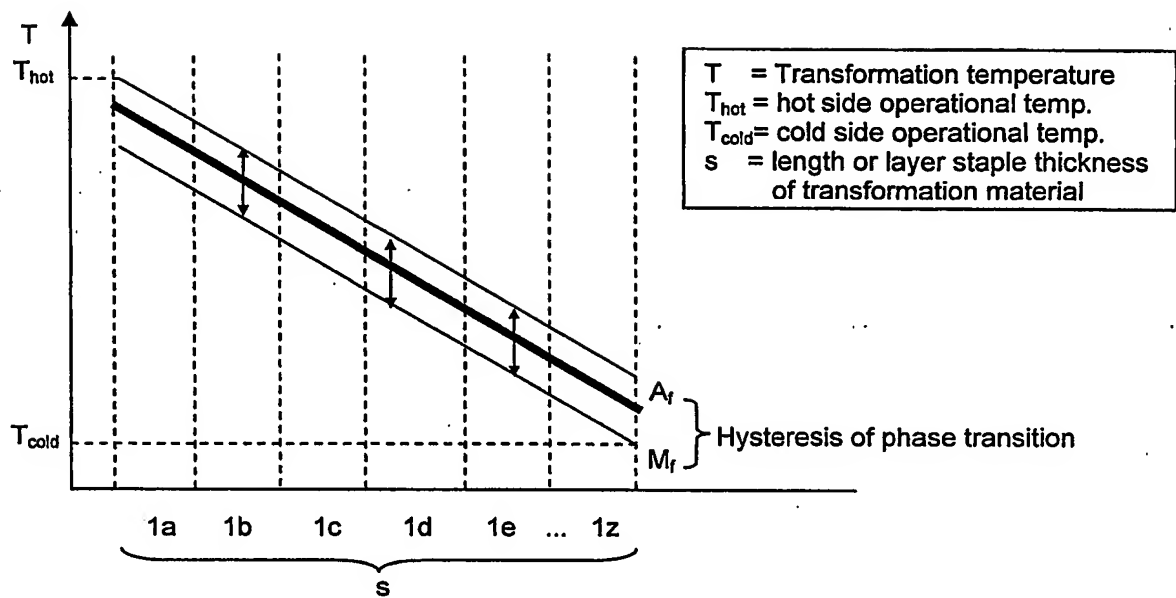


Fig. 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
F/EP2004/007424

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 F03G7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 F03G F24J F25B H01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 35 42 225 A (SCHROEDER TRADING GMBH) 31 July 1986 (1986-07-31) . abstract page 5, paragraph 1 page 6 figures 1,2 claim 1	1-7
X	US 2002/092299 A1 (KUTLUCINAR ISKENDER) 18 July 2002 (2002-07-18) the whole document	6,7
A		1
X	US 5 901 554 A (GRESCHIK GYULA) 11 May 1999 (1999-05-11) the whole document	6
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2004

Date of mailing of the international search report

03/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Giorgini, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

FR/EP2004/007424

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>FR 2 789 734 A (DUCRETET PAUL)  18 August 2000 (2000-08-18)  the whole document</p> <p>-----</p>	1,6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
P/EP2004/007424

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 3542225	A	31-07-1986	DE	3542225 A1	31-07-1986
US 2002092299	A1	18-07-2002	US	2001017335 A1	30-08-2001
			US	6226992 B1	08-05-2001
			US	2004211177 A1	28-10-2004
US 5901554	A	11-05-1999	NONE		
FR 2789734	A	18-08-2000	FR	2789734 A1	18-08-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P/EP2004/007424

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 F03G7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 F03G F24J F25B H01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 35 42 225 A (SCHROEDER TRADING GMBH) 31. Juli 1986 (1986-07-31) Zusammenfassung Seite 5, Absatz 1 Seite 6 Abbildungen 1,2 Anspruch 1	1-7
X	US 2002/092299 A1 (KUTLUCINAR ISKENDER) 18. Juli 2002 (2002-07-18) das ganze Dokument	6,7
A		1
X	US 5 901 554 A (GRESCHIK GYULA) 11. Mai 1999 (1999-05-11) das ganze Dokument	6
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Giorgini, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P/EP2004/007424

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 789 734 A (DUCRETET PAUL) 18. August 2000 (2000-08-18) das ganze Dokument -----	1,6



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007424

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3542225	A	31-07-1986	DE	3542225 A1	31-07-1986
US 2002092299	A1	18-07-2002	US	2001017335 A1	30-08-2001
			US	6226992 B1	08-05-2001
			US	2004211177 A1	28-10-2004
US 5901554	A	11-05-1999	KEINE		
FR 2789734	A	18-08-2000	FR	2789734 A1	18-08-2000